

Глазунов А.М., Мозырев А.Г., Землянский Е.О.

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ДЕПРЕССОРНЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ

*Аннотация.* Известны поликонденсационные сложноэфирные депрессорные присадки, получаемые конденсацией многоатомных спиртов, синтетических жирных кислот и дикарбоновых кислот. Эффективность таких присадок ограничивается нефтями и нефтепродуктами, содержащими высокоплавкие твердые углеводороды. В дизельных топливах такие присадки не эффективны. Поэтому представляло интерес синтезировать конденсационные сложноэфирные депрессорные присадки, используя для этого в качестве основы продукт, являющийся производным многоатомной кислоты – пиромеллитовый диангидрид.

*Ключевые слова:* дизельное топливо; депрессорные присадки; спирты; температура застывания.

*Abstract.* Polycondensation ester depressant additives are known which are obtained by condensation of polyhydric alcohols, synthetic fatty acids and dicarboxylic acids. The effectiveness of such additives is limited to oils and petroleum products containing high melting solid hydrocarbons. In diesel fuels, such additives are not effective. Therefore, it was of interest to synthesize condensation ester depressant additives, using for this purpose the product, which is a derivative of polyhydric acid – pyromellitic dianhydride.

*Keywords:* diesel fuel; depressant additives; alcohols; pour point.

### Введение

Известны поликонденсационные сложноэфирные депрессорные присадки, получаемые конденсацией многоатомных спиртов, синтетических жирных кислот и дикарбоновых кислот. В качестве многоатомных спиртов используются пентаэритрит, глицерин, триэтаноламин и др. Синтетическими жирными кислотами являются различные фракции кислот от  $C_{10-16}$  до  $C_{21-25}$ . В качестве дикарбоновых кислот предложены фталевый и малеиновый ангидриды, янтарная кислота и др. [1, 2, 3, 4]. Эффективность таких присадок ограничивается нефтями и нефтепродуктами, содержащими высокоплавкие твердые углеводороды. В дизельных топливах такие присадки не эффективны. [5-11]. Поэтому представляло интерес синтезировать конденсационные сложноэфирные депрессорные присадки при другом сочетании исходных продуктов, используя для этого в качестве основы продукт, являющийся производным многоатомной кислоты – пиромеллитовый диангидрид (ПДА); в качестве веществ, придающих присадкам поверхностно-активные свойства и растворимость в нефтях и нефтепродуктах – высшие жирные спирты (ВЖС); в качестве веществ,

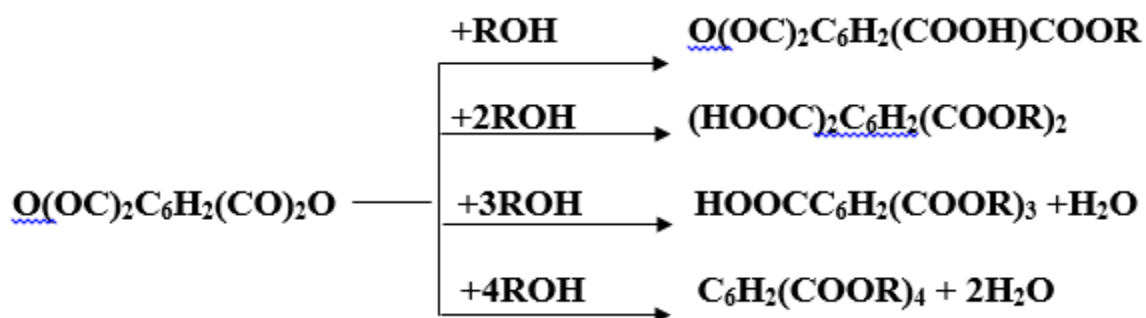
регулирующих молекулярную массу присадок – гликоли, например этиленгликоль (ЭГ) [12, 13].

Основным структурным фрагментом поликонденсационных ДП на основе пиромеллитового диангидрида и высших жирных спиртов, определяющих их депрессорные свойства, являются сложные эфиры ПДА и ВЖС. Эфиры ПДА могут иметь разную структуру в зависимости от степени замещения карбоксильных групп, что определяется мольным соотношением исходных продуктов. Теоретически возможно получение моно-, ди-, три- и тетраэфиров ПДА и ВЖС. Применение в чистом виде моно-, ди- и триэфиров невозможно, т.к. эти продукты имеют достаточно высокие кислотные числа. Кроме того, от использования этих эфиров, а также тетраэфиров не приходится ожидать высоких депрессорных свойств из-за их низкой молекулярной массы. Использование моноэфиров и, возможно, диэфиров ПДА и ВЖС может оказаться невозможным из-за их высокой полярности и, следовательно, низкой растворимости в углеводородных топливах.

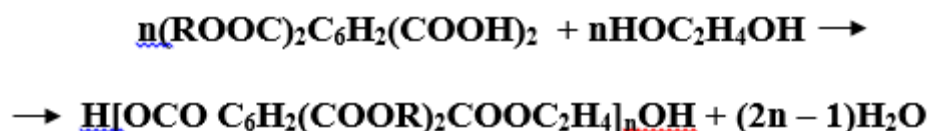
### Объект и методы исследования

Депрессорные присадки по такой схеме синтезировали в две стадии: на первой стадии получали неполные эфиры ПДА и ВЖС, на второй стадии эти эфиры доэтерифицировали ЭГ. Депрессорные присадки синтезировали конденсацией ВЖС фракции C10 – C20 и ПДА с последующим введением ЭГ в структуру присадок.

Непременным условием синтеза полиэфирных ДП является эквимольное соотношение карбоксильных и функциональных спиртовых групп. Принятая схема синтеза обеспечивала возможность регулирования молекулярной массы присадок и получение присадок, растворимых в ДТ. При этом синтез полиэфирных ДП на первой стадии в зависимости от мольного соотношения исходных продуктов может быть представлен следующим образом:



Вторая стадия на примере конденсации диэфира пиромеллитового диангидрида и этиленгликоля может быть представлена следующим образом:



Депрессорные присадки синтезировали в две стадии конденсацией ВЖС фракции С<sub>10</sub> – С<sub>20</sub> и ПДА с последующим введением ЭГ в структуру присадок.

Для синтеза присадок необходимо было выбрать и частично определить такие его (синтеза) параметры, как соотношение исходных реагентов, температуру, продолжительность реакции и условия проведения синтеза – в растворе или в расплаве. Причем сделать это надо было применительно к 1-ой и 2-й стадиям.

На первой стадии выбрано мольное соотношение ВЖС:ПДА равным соответственно от 4,0:1,0 до 1,25:1. На второй стадии мольное соотношение ЭГ:ПДА варьировалось в пределах соответственно от 0,6:1,0 до 1,75:1,0. При этом общее мольное соотношение спиртовых групп по ВЖС и ЭГ к карбоксильным группам ПДА оставалось приблизительно равным или несколько выше 4,0:1,0 (таблица 1, синтезы 4-6, 19, 44, 18, 45 и 48). Дополнительно была проведена серия синтезов при постоянном мольном соотношении ВЖС:ПДА = 2,0:1,0 и разном мольном соотношении ЭГ:ПДА в пределах от 1,0:1,0 до 2,0:1,0 соответственно (таблица 1, синтезы 19/4-19/9 и 19/18, 19/20-19/24).

Температура синтеза выбиралась из соображений реакционной способности исходных реагентов, известной из литературы [14], опыта синтеза сложнэфирных депрессорных присадок на основе пентаэритрита [1, 2].

Температура синтеза эфиров ПДА и ВЖС была выбрана равной 198°C. Синтез присадок на обеих стадиях проводился в расплаве, что упрощало технологию получения присадок за счет исключения отгонки растворителя после завершения синтеза. Для выяснения влияния температуры на эффективность ДП на второй стадии были проведены две аналогичных серии синтезов – при температурах 198 °С (таблица 1, синтезы 19/4 – 19/9) и 144°C (см. таблицу1, синтезы 19/18, 19/20-19/24). Выяснение возможности проведения синтеза присадок при более низких температурах определялось использованием на второй стадии высокореакционного этиленгликоля [12, 13].

Температура синтеза стадии конденсации ВЖС и ПДА обеспечивалась этиленгликолевой баней (t<sub>кип</sub> 198°C). На стадии взаимодействия продукта конденсации ВЖС и ПДА с ЭГ в качестве бани использовали этиленгликоль (t<sub>кип</sub> 198°C) и о-ксилол (t<sub>кип</sub> 144°C).

Для выяснения оптимальной продолжительности синтеза присадок на первой стадии при температуре 198°C были проведены кинетические исследования реакции конденсации ВЖС и ПДА при трех мольных соотношениях исходных реагентов соответственно 1,75:1,0; 2,0:1,0 и 2,8:1,0.

Таблица 1 – Условия синтеза полиэфирных депрессорных присадок на основе пиромеллитового диангидрида

Синтез №	Мольное соотношение			Температура стадии синтеза, °С		Время стадии синтеза, ч		Кислотное число ДП, мг КОН/г
	ВЖС	ПДА	ЭГ	1	2	1	2	
4	4,0	1,0	-	198	198	3	-	6,1
5	3,0	1,0	0,6				3	6,0
6	2,0	1,0	1,1				3	6,0
19	2,0	1,0	2,0				3	5,1
44	1,75	1,0	1,25				7	4,0
18	1,5	1,0	1,3				7	3,9
45	1,5	1,0	1,25				7	5,1
48	1,25	1,0	1,75				7	4,1
19/4	2,0	1,0	1,0	198	198	4	4	2,6
19/5	2,0	1,0	1,2				7	5,0
19/6	2,0	1,0	1,4				6	4,5
19/7	2,0	1,0	1,6				6	4,2
19/8	2,0	1,0	1,8				6	5,3
19/9	2,0	1,0	2,0				5	2,6
19/24	2,0	1,0	1,0	198	144	4	12	13,8
19/23	2,0	1,0	1,2					8,6
19/22	2,0	1,0	1,4					12,7
19/21	2,0	1,0	1,6					12,4
19/20	2,0	1,0	1,8					13,5
19/18	2,0	1,0	2,0					6,4

Скорость реакции при соотношениях 1,75:1,0 и 2,0:1,0 определяется ангидридными группами ПДА, а при соотношении 2,8:1,0 – также и кислотными группами эфиров ПДА. О завершении реакции конденсации ВЖС и ПДА судили по зависимостям кислотных чисел продуктов реакции (мг

КОН/г) от продолжительности реакции. Продолжительность реакции варьировали в пределах до 12 ч.

Продолжительность конденсации сложных эфиров ПДА с ЭГ на второй стадии определяли экспериментально в процессе синтеза по кислотным числам конечных продуктов. При этом исходили из необходимости получения присадок с кислотными числами не более 10 мг КОН/г продукта. Показано, что оптимальная продолжительность синтеза на второй стадии при температуре 198°C составляло 3 – 7 ч. При температуре 144°C кислотные числа, как правило, превышали 10 мг КОН/г даже при избытке этиленгликоля против эквимольного соотношения реагентов и продолжительности реакции 12 ч. Исключение отмечено только для синтеза 19/18 при значительном избытке этиленгликоля. Общая продолжительность синтеза по двум стадиям для сложноэфирных присадок на основе ПДА и ВЖС не превышает 10 – 11ч [12, 13].

### **Результаты и их обсуждение**

Депрессорные свойства присадок оценивали при их введении в компонент дизельного топлива Сургутского ЗСК с температурой помутнения +4 °С, температура застывания минус 16 °С. Низкотемпературные свойства ДТ оценивали по двум показателям – температуре застывания  $t_z$  и температуре помутнения  $t_n$ .

Присадки считались тем более эффективными, чем выше депрессия температуры застывания нефтепродукта в их присутствии и чем меньше их расход для достижения оптимальной  $t_z$ .

Данные по температуре застывания компонента дизельного топлива Сургутского ЗСК при введении полиэфирных ДП, представленные в таблице 2, показывают, что все синтезированные присадки обладают депрессорными свойствами в дизельном топливе. Максимальная депрессия температуры застывания достигает 28°C при содержании присадки 0,1%масс. Минимальное содержание присадок, при котором обнаруживается эффект депрессии температуры застывания, составляют 0,005 – 0,01% масс. при депрессии  $t_z$  16 – 20°C.

Сопоставление химического строения синтезированных присадок и их эффективности в качестве депрессоров позволяет обнаружить некоторые закономерности. С увеличением молекулярной массы, как это иногда утверждается в литературе, эффективность присадок повышается [12, 13].

Влияние изменения мольного соотношения ЭГ:ПДА и температуры синтеза на депрессорные свойства присадок изучено при мольном соотношении

ВЖС:ПДА = 2,0:1,0, которое с точки зрения достижения максимальных результатов, является оптимальным (таблица 2).

Сопоставление данных таблиц 1 и 2 показывает, что увеличение соотношения ЭГ:ПДА от 1,0 : 1,0 до 2,0 : 1,0 независимо от температуры синтеза, приводит к возрастанию эффективности депрессорных присадок в дизельном топливе. При этом по эффективности ДП, синтезированные при 144°C, на концентрациях 0,005 – 0,01%масс. уступают присадкам, синтезированным при температуре 198°C.

Таблица 2 – Температура застывания компонента дизельного топлива Сургутского ЗСК в присутствии полиэфирных депрессорных присадок

Синтез №	Мольное соотношение			Температура застывания ДТ (°C) при содержании активного начала присадки, % масс					
	ВЖС	ПДА	ЭГ	0,0	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	4,0	1,0	-	-16	-9	-14	-19	-26	-19
5	3,0	1,0	0,6	-16	-	-16	-16	-24	-30
6	2,0	1,0	1,1	-16	-33	-31	-35	-35	-39
19	2,0	1,0	2,0	-16	-34	-32	-38	-34	-44 <sub>т</sub>
44	1,75	1,0	1,25	-16	-26	-30	-33	-39	-44
18	1,5	1,0	1,3	-16	-32	-32	-30	-38	-38
45	1,5	1,0	1,25	-16	-30	-	-28	-38	-40
48	1,25	1,0	1,75	-16	Образуется не растворимый продукт				
19/4	2,0	1,0	1,0	-16	-30	-31	-33	-36	-39
19/5	2,0	1,0	1,2	-16	-27	-25	-36	-39	-36
19/6	2,0	1,0	1,4	-16	-23	-39	-35	-40	-42 <sub>т</sub>
19/7	2,0	1,0	1,6	-16	-24	-27	-39	-40	-41
19/8	2,0	1,0	1,8	-16	-24	-24	-34	-41	-41
19/9	2,0	1,0	2,0	-16	-31	-33	-37	-40 <sub>т</sub>	-40 <sub>т</sub>
19/24	2,0	1,0	1,0	-16	-18	-22	-36	-39	-41 <sub>т</sub>
19/23	2,0	1,0	1,2	-16	-22	-25	-36	-38	-40
19/22	2,0	1,0	1,4	-16	-20	-23	-36	-39	-40
19/21	2,0	1,0	1,6	-16	-26	-25	-39	-41	-41 <sub>т</sub>
19/20	2,0	1,0	1,8	-16	-21	-25	-39	-42	-41
19/18	2,0	1,0	2,0	-16	-21	-29	-38	-40	-41 <sub>т</sub>

Максимальный эффект депрессии температуры застывания при 144°C и содержании присадки 0,005 – 0,01%масс. составляет 10 – 13°C, а при 198°C – 15 – 23°C.

В таблице 3 представлены данные по температуре помутнения Сургутского дизельного топлива в присутствии всех синтезированных депрессорных присадок. Температуру помутнения компонента дизельного топлива Сургутского ЗСК определяли по ГОСТ-5066-91. Анализ полученных

данных показывает, что депрессия температуры помутнения ДТ в присутствии депрессорных присадок отсутствует. В некоторых случаях температура помутнения ДТ в присутствии присадок даже повышается. При этом, каких-либо, закономерностей между химическим строением присадок и их эффективностью в ДТ с точки зрения понижения температуры помутнения не обнаружено [12, 13].

Таблица 3 – Температура помутнения компонента дизельного топлива Сургутского ЗСК в присутствии полиэфирных депрессорных присадок

Синтез №	Мольное соотношение			Температура помутнения ДТ (°С) при содержании активного начала присадки, % масс					
	ВЖС	ПДА	ЭГ	0,0	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	4,0	1,0	-	-6	-3	-5	-5	-4	-5
5	3,0	1,0	0,6	-6	-3	-3	-3	-4	-4
6	2,0	1,0	1,1	-6	-4	-4	-5	-3	-4
19	2,0	1,0	2,0	-6	-4	-3	-5	-4	-5
44	1,75	1,0	1,25	-6	-5	-5	-4	-4	-3
18	1,5	1,0	1,3	-6	-4	-4	-5	-5	-5
45	1,5	1,0	1,25	-6	-4	-5	-4	-3	-4
48	1,25	1,0	1,75	-6	Образуется нерастворимый продукт				
19/4	2,0	1,0	1,0	-6	-4	-5	-4	-5	-4
19/5	2,0	1,0	1,2	-6	-4	-5	-4	-4	-5
19/6	2,0	1,0	1,4	-6	-4	-3	-4	-5	-4
19/7	2,0	1,0	1,6	-6	-5	-4	-5	-6	-4
19/8	2,0	1,0	1,8	-6	-6	-5	-4	-5	-5
19/9	2,0	1,0	2,0	-6	-5	-5	-6	-5	-4
19/24	2,0	1,0	1,0	-6	-5	-4	-6	-3	-5
19/23	2,0	1,0	1,2	-6	-6	-5	-5	-6	-4
19/22	2,0	1,0	1,4	-6	-4	-5	-4	-3	-4
19/21	2,0	1,0	1,6	-6	-4	-5	-3	-4	-5
19/20	2,0	1,0	1,8	-6	-3	-3	-3	-5	-6
19/18	2,0	1,0	2,0	-6	-5	-6	-5	-6	-5

## Выводы

Таким образом, с точки зрения параметров синтеза присадок и с учетом их эффективности, можно сделать вывод, что наиболее оптимальными являются следующие условия проведения синтеза: первая стадия – температура 198°С, время 4 ч; вторая стадия – температура 198°С, продолжительность синтеза 4 – 7 ч, мольное соотношение исходных реагентов ВЖС : ПДА : ЭГ = 2,0 : 1,0 : (1,0 – 2,0) [12, 13].

С учетом простоты технологии, безотходности производства и достаточно высокой эффективности синтезированные в работе депрессорные присадки

могут быть рекомендованы для снижения температуры застывания дизельных топлив.

### ***Библиографический список***

1. Агаев С. Г. Получение опытных партий депрессорной присадки ТюмИИ 77М / С. Г. Агаев, З. Н. Березина, М. Г. Шевелева // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 9/10. – С. 10–11.
2. Авт. свид. 1049524 СССР, МКИ С10М 1/26, С10L 1/18. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам : № 3433715 : заявл. 3.05.1982 : опубл. 22.06.1983 / Агаев С. Г., Таранова Л. В., Гамидов Р. С. – 4 с.
3. Агаев С. Г. Сложноэфирные депрессорные присадки для дизельных топлив / С. Г. Агаев, А. М. Глазунов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 10. – С. 32–36.
4. Авт. свид. 1047951 СССР, МКИ С10М 1/26, С10L 1/18. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам : № 3438745/23-04 : заявл. 14.05.1982 : опубл. 15.10.1983 / Агаев С. Г., Таранова Л. В., Гамидов Р. С. – 2 с.
5. Агаев С. Г. Синтез и исследование сложноэфирной депрессорной присадки ТюмИИ 77М / С. Г. Агаев // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67, № 6. – С. 1046–1048.
6. Агаев С. Г. Оценка эффективности сложных эфиров пентаэритрита в качестве депрессорных присадок / С. Г. Агаев, Л. В. Таранова // Известия вузов. Нефть и газ. – 1986. – №6. – С. 59–64.
7. Шевелева М. Г. Синтез и исследование поликонденсационных сложноэфирных депрессорных присадок для парафинистых нефтей и нефтепродуктов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. Г. Шевелева. – Тюмень, 1996. – 19с.
8. Авт. свид. 1063802 СССР, МКИ С07С 76/46, С10М 1/26. Способ получения депрессорных присадок для нефтепродуктов : № 3444412/40-23 : заявл. 24.05.1982 : опубл. 30.12.1983 / Агаев С. Г., Таранова Л. В., Гамидов Р. С. – 4 с.
9. Авт. свид. 1133287 СССР, МКИ С10М 129/70. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам : № 3628928/23-04 : заявл. 25.07.1983 : опубл. 07.01.1985 / Агаев С. Г., Калинина И. Г. – 3 с.
10. Авт. свид. 1244150 СССР, МКИ С07F9/165, С10М 1/26. Способ получения депрессорных присадок для остаточных нефтепродуктов : № 3822177/23-04 : заявл. 01.11.1984 : опубл. 15.07.1986 / Агаев С. Г., Калинина И. Г. – 2 с.
11. Депрессорные присадки для нефтей Западной Сибири / А. Н. Халин, С. Г. Агаев, Е. О. Землянский, А. Г. Мозырев // Известия вузов. Нефть и газ. – 2007. – № 3. – С. 72–77.
12. Глазунов А. М. Разработка поликонденсационных депрессорных присадок для дизельных топлив : спец. 05.17.07 «Хим. технология топлива и высокоэнергет. веществ» : дис. ... канд. техн. наук / А. М. Глазунов. – Тюмень, 2004. – 213 с.
13. Глазунов А. М. Разработка поликонденсационных депрессорных присадок для дизельных топлив : спец. 05.17.07 «Хим. технология топлива и высокоэнергет.



веществ» : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. М. Глазунов. – Астрахань, 2004. – 24 с.

14. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – Москва : Химия, 1988. – 592 с.